

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Verzeichnis der Schemata	XI
Tabellenverzeichnis	XV
Abkürzungsverzeichnis	XVII
1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Zielsetzung	1
1.2 Bor – Potential und Möglichkeiten	2
1.3 Bor-Stickstoffchemie – Austausch: CC gg. BN	2
2 Azide und ihre Reaktionen	5
2.1 Synthese der Azide	5
2.1.1 Synthese – bekannte Borazide, modifizierte Routen	6
2.1.2 Synthese – neue Borazide	8
2.1.3 Synthese – Zusammenfassung	10
2.2 Azide in 1,3-dipolaren Cycloadditionen	10
2.2.1 Cycloaddition – Borazide	14
2.2.2 Cycloaddition – Primärprodukt	15
2.2.3 Cycloaddition – Produkte der Methanolyse	22
2.2.4 Cycloaddition – Zusammenfassung	25
2.3 Reduktion zum Amin	26
2.3.1 Staudingerreduktion	26
2.3.2 Staudingerreduktion – Zusammenfassung	31
2.3.3 Nitrene – Elektronische Struktur	31
2.3.4 Nitrene – Charakterisierung und Reaktionen	33
2.3.5 Nitrene – CH-Aminierung von Tetramethylsilan	37
2.3.6 Nitrene – Reaktion mit Tetramethylzinn	42
2.3.7 Nitrene – CH-Insertion: Zusammenfassung	44
3 Arine als reaktive Intermediate	45
3.1 Arine – Abfang mit sich selbst	48
3.2 Arine – Abfangchemie in Abfangreagentien	55
3.3 Arine – Zusammenfassung	57

Inhaltsverzeichnis

4 Borazole – Strukturmuster in KWs	59
4.1 Ist Borazol aromatisch?	59
4.2 Synthese von Aromaten	62
4.3 Untersuchungen zur Bildung von B-Trichlorborazolen	62
4.3.1 Beschreibung der erhaltenen Datensätze	63
4.3.2 Diskussion der bisher postulierten Mechanismen	70
4.3.3 Eigene Vorschläge zum Reaktionsmechanismus	73
4.3.4 Anmerkungen und weitere Auffälligkeiten	79
4.3.5 Zusammenfassung	82
4.4 Borazole – Hexabenzocoronene	84
4.4.1 Borazole – B_3N_3 -HBC-Synthese über Hexaarylborazole	88
4.4.2 Borazole – B_3N_3 -HBC-Synthese über Hexaarylborazole, Zusammenfassung	93
4.4.3 Borazole – Darstellung des Trimmers	93
4.4.4 Borazole – Darstellung des Trimmers, Zusammenfassung	99
4.4.5 Borazole – BN-HBC-Synthese durch Oxidation	99
4.4.6 Borazole – BN-HBC-Synthese durch Oxidation, Zusammenfassung	110
4.4.7 Borazole – BN-HBC-Synthese durch Belichtung	110
4.4.8 Borazole – BN-HBC-Synthese durch Belichtung, Zusammenfassung	117
4.4.9 Borazole – BN-HBC durch HT-Reaktion	117
4.4.10 Borazole – BN-HBC durch HT-Reaktion, Zusammenfassung	120
5 Zusammenfassung	121
6 Experimenteller Teil	125
6.1 Pinakolborazid	128
6.2 Catecholborazid	129
6.3 9-Azido-9-borafluoren	130
6.4 2-Chloro-[1,3,2-dioxaborolo][5,4-1]phenanthren	132
6.5 Naphthalindioxoborazid	133
6.6 Tetrafluorcatecholborchlorid	135
6.7 Cycloadditionen mit verschiedenen Alkinen	137
6.8 Cyclooctin	137
6.9 Cycloaddition mit $CatBN_3$	138
6.10 Koordinationspolymer	139
6.11 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-2H-cyclooctatriazol	140

6.12	4,5,6,7,8,9-Hexahydro-1-adamantyl-cyclooctatriazol	140
6.13	Staudingerreduktion	141
6.14	N-[PinB](TMS)methylamin	141
6.15	N,N-[BisPinB](TMS)methylamin	143
6.16	N-Isopropyliden-TMSmethylamin	143
6.17	N,N-[BisPinB](Me ₃ Sn)methylamin	144
6.18	Zersetzung von 9-Azido-9-borafluoren, 14	144
6.18.1	Untersuchung des Niederschlags	144
6.18.2	Untersuchung der Zersetzungslösungen von 14 in Heptan	145
6.18.3	Zersetzung der Referenzverbindungen	147
6.18.4	Versuche zum Abfang von 14 in Cp*H	149
6.18.5	Versuche zum Abfang von 14 mit Anthracen	149
6.18.6	Versuche zum Abfang von 14 in Triethylchlorsilan	150
6.18.7	Versuche zum Abfang von 14 in Hexamethyldisiloxan	150
6.19	Reaktionsverfolgung zur Bildung von N-Tri(pFPh)-B-triClborazol	151
6.20	Hexaphenylborazol	158
6.21	N-Tri(p-fluorphenyl)-B-triphenylborazol	159
6.22	N-Tri(p-tbutyl-o-chlorphenyl)-B-tri(o-chlorphenyl)borazol	161
6.23	N-Tri(o-chlorphenyl)-B-tri(o-chlor-phenyl)borazol	164
6.24	N-Tri(p-nhexylphenyl)-B-tri(o,o'-dichlorphenyl)borazol	165
6.25	N-Tri(p-tbutylphenyl)-B-tri(o,o'-dichlorphenyl)borazol	166
6.26	N-Tri(o-chlorphenyl)-B-triphenylborazol	166
6.27	N-Tri(p-tbutyl-o-chlorphenyl)-B-triphenylborazol	167
6.28	N-Tri(o-chlorphenyl)-B-tri(p-tbutylphenyl)borazol	170
6.29	N-Tri(p-tbutyl-o-chlorphenyl)-B-tri(p-tbutylphenyl)borazol	171
6.30	N-Tri(p-tbutyl-o-bromphenyl)-B-triphenylborazol	171
6.31	N-Triphenyl-B-tri(o-chlorphenyl)borazol	172
6.32	N-Tri(p-tbutylphenyl)-B-tri(o-chlorphenyl)borazol	173
6.33	N-Tri(p-fluorphenyl)-B-tri(o-chlorphenyl)borazol	173
6.34	1,2:3,4:5,6-Tri(biphenylylen)borazol, Trimer	174
6.35	Dehydrierung des Trimers mit Metallen	177
6.36	oxidative/Lewis-saure Dehydrierung des Trimers	177
6.37	2,10,18-Triiod-hexabzeno-[a,c,g,i,m,o]-4a,8a,12a,4b,8b,12b-triazatriboratriphenylen, I ₃ -Trimer	184
6.38	2,10,18-Trialkylhexabzeno-[a,c,g,i,m,o]-4a,8a,12a,4b,8b,12b-triazatriboratriphenylen, iPropyl/tButyl	185
6.39	Triacetyl-, Trinitro- und des Tripinakolatobor-Trimer	189

Inhaltsverzeichnis

6.40	2,10,18-Tribromhexabenzo-[a,c,g,i,m,o]-4a,8a,12a,4b,8b,12b-triazatriboratriphenylen, Br ₃ -Trimer	190
6.41	N-Tri(p-bromphenyl)-B-triphenylborazol	195
6.42	N-Tri(p-bromphenyl)borazol	195
6.43	Dibenzo-[fg,ij]-1,3,4a,4,12b-triazatriboratriphenyleno-[1,2,3,4-rst]-13,13b,13a,14-diazadiborapentaphen	196
6.44	16-Hydroxy-dibenzo[b,n]-1,12a,12,12b-diazadiboraperylen	197
6.45	Dehydrierung des Trimmers durch hohe Temperaturen	198
6.46	Kristallstrukturen	202
6.46.1	STOE IPDS II, Mo K _α	202
6.46.2	Bruker APEX II (Graphit), Mo K _α	203
6.46.3	Bruker APEX II (I _μ S, multilayer), Mo K _α	204
6.46.4	Bruker APEX II (I _μ S, multilayer), Cu K _α	207
6.47	Mathematischer Anhang und Fehlerrechnung	211
6.48	Zusatzmaterial	216
6.48.1	Zuordnung NMR	216
6.48.2	Nitrene, TMS-Belichtung	219
6.48.3	Arine, GC-MS	220
6.48.4	Reaktionsverfolgung	223
6.48.5	Simulationsparameter	224
6.48.6	Pulverdiffraktogramm Tetramer	225
6.48.7	Belichtungsparameter	226
Literatur		229
Lebenslauf, Publikationen, Tagungen		259
Lebenslauf		259
Publikationen		260
Tagungen		260